UEBER DAS RETEN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Samuel C. Hooker
aus London (Sevenoaks).

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0106

UEBER DAS RETEN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Samuel C. Hooker
aus London (Sevenoaks).

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocent Dr. Eugen Bamberger für seinen liebenswürdigen Beistand mit Rath und That, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf v. Baeyer, für seine nie fehlende Unterstützung, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Geschichtliches.

Der jetzt unter dem Namen Reten bekannte Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ wurde im Theer harzreicher Hölzer im Jahre 1858 [1]) von Knaus aufgefunden und gleichzeitig von Fritzsche [2]) in Petersburg und von Fehling [1]) in Stuttgart einer wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen, ohne dass Einer von beiden das richtige Atomverhältniss der Kohlen- und Wasserstoffatome ermittelt hätte. Dies gelang Fritzsche [3]) erst zwei Jahre später; zu gleicher Zeit entdeckte er das Reten — dieser Name wird jetzt zum ersten Male von ihm angewendet — auch in der Natur als Begleiter des Fichtelit, welches sich auf Fichtenstämmen eines Torflagers bei Redwitz in Bayern findet, ferner als Bestandtheil des Erdharzes, welches man in Kiefern eines bei Uznach im Canton St. Gallen gelegenen Braunkohlenlagers gefunden und gleichzeitig mit einem zweiten Kohlenwasserstoff (den Fritzsche für Fichtelit hält) als Scheererit beschrieben hatte; endlich fand Fritzsche das Reten identisch mit dem Erdharz, welches, von Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark stammend, unter dem Namen Phylloretin Eingang in der Literatur gefunden hatte.

Sechs Jahre vergehen nach dem Erscheinen dieser sorgfältigen Arbeit, in welcher Fritzsche übrigens nicht nur

1) Ann. Ch. Ph. 106. 388.
2) Ann. Ch. Ph. 109. 250.
3) Jahresber. 1860. 475. Journ. f. p. Ch. 82. 321.

die empirische Formel, sondern auch die Moleculargrösse richtig ableitet, ohne dass uns der Name Reten in der Literatur begegnet. Erst im Jahr 1866, als Berthelot[1]) seine berühmte Abhandlung über die Wirkung hoher Temperaturen auf Kohlenwasserstoffe herausgab, finden wir das Reten unter den Zersetzungsproducten des Acetylens bei einer bis zum Erweichen des Glases gesteigerten Temperatur aufgeführt, eine Angabe, die der Verfasser im folgenden Jahre wiederrief.

Aus der Thatsache, dass Reten mit Wasserstoff durch glühende Röhren geleitet Anthracen liefert, schliesst Berthelot, dass es ein Homologes des Anthracens sei, eine Ansicht, welche er ein Jahr später dahin präcisirt, dass es sich zum Cumol verhalte, wie das Anthracen zum Toluol, also als Tetrametylanthracen aufzufassen sei. Diese theoretischen Speculationen, deren Irrthum in der folgenden Abhandlung nachgewiesen werden wird, waren um so vager, als das geringe Experimentalmaterial, welches sie zur Grundlage hatten, pyrogenetischer Natur war.

Die im Jahre 1869[2]) von Wahlforss veröffentlichte Abhandlung, deren Ausgangsmaterial finnischer Holztheer bildete, bezeichnete insofern einen wichtigen Fortschritt in der Geschichte des Retens, als wir darin zum ersten Mal einem Oxydationsprodukt begegnen, welches der Verfasser als Dioxyretisten bezeichnet und dem er die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ beilegt. Wie man sieht, leitet sich dasselbe nicht von Reten selbst, sondern von einem um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Kohlenwasserstoff ab, dem „Retisten“ $C_{16}H_{14}$, welches er bei der Einwirkung glühenden Zinkstaubs auf das Dioxyretisten isolirt zu haben glaubte.

Die nächstfolgende[3]) Abhandlung, welche das Reten

1) Jahresb. 1866. 517, 547.
2) Jahresb. 1869. 501. Zeitschr. f. Ch. 1869. 73.
3) Ann. Chem. Ph. 1876. 75.

zum Gegenstand hat, ist die eingehendste, welche wir darüber besitzen. Sie hat A. G. Ekstrand zum Verfasser und ist mit einem Material ausgeführt worden, welches den zuletzt übergehenden, dickflüssigen, beim Erkalten zu einer körnigen Masse, dem sog. Theertalg erstarrenden Oelen einer schwedischen Theerdestillerie entstammte. Der wesentlichste Theil von Ekstrand's Arbeit (in welcher man ausserdem eine sorgfältige Beschreibung einer Anzahl Chlor-, Brom- und Sulphoderivate des Retens findet) bezieht sich auf das Dioxyretisten. Durch die Einwirkung von rothglühendem Baryumhydrat erhielt er zwei Körper von den Formeln $C_{22}H_{22}O$ resp. $C_{21}H_{24}$; durch Brom ein Derivat von der Zusammensetzung $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ und durch Zinkstaub in der Hitze ein Gemenge von Reten und einem zweiten Kohlenwasserstoff, welches Wahlforss irrthümlicher Weise für einheitlich gehalten und als „Retisten" beschrieben habe. Diese complexen Zersetzungserscheinungen, besonders die Rückbildung von Reten durch Zinkstaub lassen sich nach Ekstrand's Meinung nicht mit der einfachen Formel des Dioxyretistens $C_{16}H_{14}O_2$ in Einklang bringen, sondern deuten vielmehr auf eine sehr complicirte Zusammensetzung hin. Ueber die chemische Natur des Dioxyretistens wird in der Abhandlung gelegentlich bemerkt, dass sie „etwas an die der Chinone erinnere". Das Reten selbst sei Berthelot's und seinen eigenen Beobachtungen zufolge vielleicht als Dixylylaethylen

$$C_{16}H_{16}\begin{cases} CH \\ \| \\ CH \end{cases}$$ aufzufassen.

Seitdem hat Ekstrand[1]) als Erwiderung auf eine von Bamberger[2]) in den „Berichten der chem. Ges." mitgetheilte Notiz eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er die Formel des durch Baryumhydrat aus Dioxyretisten

1) B. B. 17. 692.
2) B. B. 17. 453.

entstehenden Körpers $C_{22}H_{22}O$ in $C_{30}H_{26}O_2$ deren theoretisch sich berechnende Zahlen den von Bamberger gegebenen Formel $C_{15}H_{14}O$ nicht allzufern stehen. In Folge einer Reihe von Detailuntersuchungen ist er geneigt, die Formel $C_{32}H_{26}O_2$ als diejenige zu betrachten, welche das chemische Verhalten des Dioxyretistens am schärfsten zum Ausdruck bringe.

Theoretischer Theil.

Den Ausgangspunkt meiner Versuche bildete das Dioxyretisten. Aus Gründen, welche später Erwähnung finden werden, wurde zunächst die empirische Formel des Dioxyretistens, welche bisher zu $(C_{16}H_{14}O_2)^n$ angenommen war, noch einmal festgestellt.

Dabei stellte sich heraus, dass diese Formel aus unrichtigen Analysen abgeleitet ist; alle bisher ausgeführten Verbrennungen zeigen ein Defizit von etwa einem Prozent Kohlenstoff, welche man nur vermeiden kann, wenn man die Substanz innig mit gepulvertem Bleichromat mischt und auf die höchste Temperatur, die der Verbrennungsofen giebt, erhitzt. Auf diese Weise ergab sich als die wahre Formel des Dioxyretistens $C_{18}H_{16}O_2$.

Bisher leitete man das Dioxyretisten, da man ihm die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ gab, von dem sogenannten „Retisten“ ab, einem Kohlenwasserstoff, welcher 2 Kohlenstoffatome weniger als das Reten hat; durch die neue Formel dagegen erscheint es als Substitutionsprodukt des Retens selbst und die Bezeichnung „Dioxyretisten“ verliert damit ihre Berechtigung; ich werde von jetzt ab den Namen „Retenchinon“ anwenden, indem ich die Resultate der später mitzutheilenden Experimentaluntersuchung bezüglich der Nomenclatur antecipire.

Die Frage nach der chemischen Function der Sauerstoffatome liess sich durch einige Condensationsvorgänge end-

gültig entscheiden. Bei der Einwirkung des Hydroxylamins wird ein Sauerstoffatom durch die Oxymidogruppe (= N — OH) ersetzt und so entsteht ein Körper von der Formel

$$C_{16}H_{16}\begin{cases}C = N.OH\\ |\\ CO\end{cases}$$

im Sinne der Gleichung

$$C_{16}H_{16}\begin{cases}CO\\ |\\ CO\end{cases} + H_2 : N.OH = C_{16}H_{16}\begin{cases}C : N.OH\\ \cdot\\ CO\end{cases} + H_2O$$

Die Ersatzfähigkeit eines Sauerstoffatoms im Retenchinon ist ein Beweis für die Anwesenheit einer Carbonylgruppe; bezüglich der Function des zweiten Sauerstoffatoms giebt uns das Verhalten des Retenchinons gegen Orthophenylendiamin Auskunft.

Letzteres reagirt damit im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}OC\\ OC\end{matrix}\!\!>\!(C_{16}H_{16}) = C_6H_4\begin{cases}N = C\\ N = C\end{cases}\!\!>\!(C_{16}H_{16})$$
$$+ 2H_2O.$$

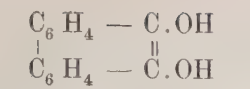
Nun hat Hinsberg gezeigt, dass Körper, welche sich nach dem Schema obiger Gleichung bilden und welche er mit dem Gattungsnamen der „Chinoxaline“ bezeichnet, nur aus denjenigen Diketonen entstehen, deren Cabonyle in direkter Bindung sind. Die Reaktion gegen O. Phenylendiamin ist also ein Beweis für die Anwesenheit und die benachbarte Stellung zweier CO-Gruppen im Retenchinon.

Es sei gestattet, den Gegenstand dieser Arbeit für kurze Zeit aus dem Auge zu verlieren und an eine Anzahl der dem Phenantrenchinon eigenthümlichen Reactionen zu erinnern. Nach Zincke's Beobachtungen wird bei der Einwirkung des Ammoniaks in der Kälte ein Sauerstoffatom durch den Ammoniakrest (= NH) ersetzt; schweflige Säure reduzirt das Phenantrenchinon — wie wir aus Gräbe's

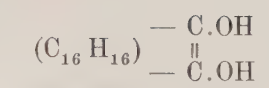
Arbeiten wissen — zu einem um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrochinon, welches unter intermediärer Bildung eines Zwischenprodukts, des Chinhydrons, sich leicht in das Chinon zurückoxydiren lässt; Natriumamalgam wirkt merkwürdiger Weise oxydirend auf Phenantrenchinon unter Bildung von Diphensäure, während glühender Zinkstaub Rückbildung von Phenantren zur Folge hat. Ferner haben uns Friedländer's Untersuchungen gelehrt, dass das Phenantrenchinon bei der Einwirkung siedender Kalilauge die Elemente des Wassers aufnimmt und zu Diphenylenglycolsäure wird, welche durch geeignete Oxydationsmittel in Diphenylenketon übergeht. Dieses wird je nach der Art des angewendeten Agens entweder zu Fluorenalkohol oder zu Fluoren reducirt.

Alle diese Reactionen des Phenantrenchinons habe ich in gleicher Weise mit dem Retenchinon wiederholen können. Von den sogleich aufzuführenden Derivaten hat Ekstrand bereits 4, das Reten, das Retenfluoren, das Retenfluorenalkohol und das Retenketon unter Händen gehabt, ohne jedoch bei den letzteren ihre wahre Formel noch überhaupt ihre chemische Natur erkannt zu haben. Die Analogie zwischen Phenantren- und Retenchinon tritt deutlich in folgender tabellarischer Nebeneinanderstellung hervor.

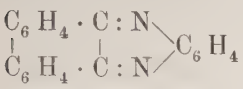
Phenantrenchinon	Retenchinon
$\begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4 - CO \end{array}$	$(C_{16}H_{16}) \begin{array}{l} - CO \\ \vert \\ - CO \end{array}$
$\begin{array}{l} C_6H_4 - C:NH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4 - CO \end{array}$	$(C_{16}H_{16}) \begin{array}{l} - C:NH \\ \vert \\ - CO \end{array}$
Phen. chinonimid	Retenchinonimid
$\begin{array}{l} C_6H_4 - C:N.OH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4 - CO \end{array}$	$(C_{16}H_{16}) \begin{array}{l} - C:N.OH \\ \vert \\ - CO \end{array}$
Phenantrenchinoxim	Retenchinoxim



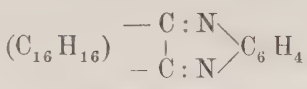
Phen. hydrochinon



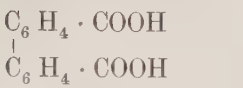
Retenhydrochinon



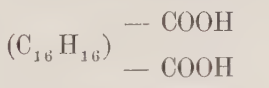
Phen. chinoxalin



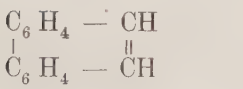
Retenchinoxalin



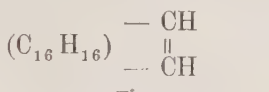
Diphensäure



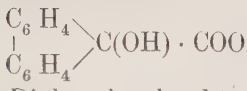
Retendiphensäure



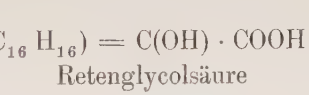
Phenantren



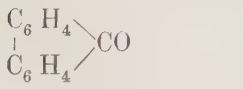
Reten



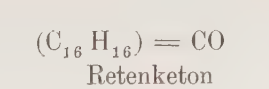
Diphenylenglycolsäure



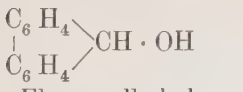
Retenglycolsäure



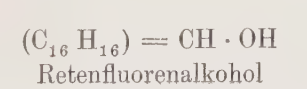
Diphenylenketon



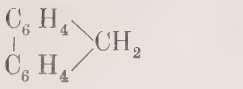
Retenketon



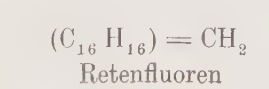
Fluorenalkohol



Retenfluorenalkohol



Fluoren



Retenfluoren

Die Analogie gilt nicht nur für die Zusammensetzung und die genetischen Beziehungen der in der Tabelle aufgeführten Körper, sondern in manchen Fällen auch für die physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Krystallhabitus,

Farbe, Löslichkeit etc.; nur darin unterscheiden sich beide Reihen, dass die Phenantrenderivate mühelos darzustellen und von grosser Beständigkeit sind, während die entsprechenden Glieder der Retenreihe meist an bestimmte, sehr genau zu beobachtende Versuchsbedingungen geknüpft und ihre Reindarstellung der grossen Umständigkeit wegen viel Vorsicht erheischt.

Die auffallende Analogie des Retenchinons mit dem Phenantrenchinon rechtfertigt die Annahme, dass die beiden Carbonylgruppen, deren direkte Bindung Gegenstand des früher erbrachten Beweises war, die Funktionen einer Seitengruppe besitzen, da ihre Stabilitätsverhältnisse — wie ein Blick auf die Tabelle lehrt — prinzipielle Unterschiede von denen der Benzolkerne zeigen. Wir schreiben daher jetzt die Formel des Retenchinons:

$$\left\{(C_{16}H_{16})\begin{matrix}-CO\\|\\-CO\end{matrix}\right\}^n$$

Es erübrigt, die Frage nach dem Werth von n nach der Grösse des Chinonmoleküls zu beantworten.

Der Nachweis zweier benachbarter Carbonylgruppen im Retenchinon macht die einfache Formel $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}\cdot CO\\\cdot CO\end{matrix}$ von vornherein wahrscheinlich; andernfalls müsste man die Anwesenheit von mindestens 4 CO-Gruppen annehmen, von denen je zwei unmittelbar miteinander verbunden sind.

Einen strengen Beweis zu Gunsten der durch die Formel $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}\cdot CO\\\cdot CO\end{matrix}$ ausgedrückten Molkülargrösse habe ich durch die Dampfdichtebestimmung eines in nächster Beziehung zum Retenchinon stehenden Körpers, des Retenfluorens erbracht; dieselbe ergab die Formel $(C_{16}H_{16}):CH_2$. Auf direktem Wege lässt sich das Molekülargewicht des Chinons nicht bestimmen, da dasselbe nicht unzersetzt verdampft.

Ekstrand, welcher seinen Untersuchungen über das Rentenchinon eine der beiden Formeln $(C_{16}H_{14}O_2)^n$ oder $(C_{16}H_{13}O_2)^n$ zu Grunde legte, entschied sich aus folgenden Gründen dagegen, $n = 1$ zu setzen:

1. Aus Retenchinon und glühendem Zinkstaub entsteht Reten $C_{18}H_{18}$, ein Vorgang, welcher bei Annahme der Chinonformel $C_{16}H_{14}O_2$ die (unmögliche) Hypothese einer Kohlenstoffaddition erfordern würde, und die Verdopplung der Formel nothwendig macht.

2. Retenchinon liefert mit Baryumhydrat erhitzt einen Körper $C_{20}H_{26}O_2$[1]), dessen Molekularformel desshalb nicht $C_{15}H_{14}O$ sein könne, weil er durch glühenden Zinkstaub zu Reten $C_{18}H_{18}$ reduzirt werde. Wenn aber das Retenketon die Formel $C_{20}H_{26}O_2$ erhält, kann die des Chinons, aus welchem es durch Oxydation entsteht, nicht $C_{16}H_{14}O_2$ sein.

3. Durch Essigsäureanhydrid bei 170° entstehen Körper von den Formeln $C_{32}H_{22}(O.C_2H_3O)_4$ resp. $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$.

4. Durch Brom entsteht ein Derivat $C_{40}H_{31}Br_4O_5$.

Mit der Aufstellung der neuen empirischen Formel $C_{18}H_{16}O_2$ für das Retenchinon wird das erste von Ekstrand vorgebrachte Argument, die Bildung von Reten $C_{18}H_{18}$ durch Zinkstaub, hinfällig; diese Thatsache steht in vollem Einklang mit der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ und entspricht ganz der analogen Bildung von Phenanthren aus Phenanthrenchinon. Diese Beobachtung der Regeneration von Reten gab übrigens den Anstoss dazu, die früheren Analysen des Retenchinons zu controlliren und die neue Formel $C_{18}H_{16}O_2$ zu finden.

Der zweite der von Ekstrand vorgebrachten Gründe, die Bildung von Reten $C_{18}H_{18}$ aus Retenketon widerspricht allerdings der von mir für das letztere nachgewiesenen Formel $(C_{16}H_{16})CO$ und damit auch der Chinonformel

1) Welchen ich als Retenketon bezeichnet habe und welcher die Formel $(C_{17}H_{16}O) = C_{16}H_{16}\!>\!CO$ besitzt.

$(C_{16}H_{16})\begin{matrix}\cdot CO\\ \cdot CO\end{matrix}$. Eine Wiederholung des Ekstrand'schen Versuchs lehrte indessen, dass der durch glühenden Zinkstaub aus Retenketon erzeugte und von ihm als Reten angesprochene Kohlenwasserstoff kein Reten, sondern Retenfluoren ist, welches sich auf normale Weise aus dem Retenketon bildet:

$$(C_{16}H_{16}):CO + 4H = (C_{16}H_{16}):CH_2 + H_2O$$

Dass die Formel des Kohlenwasserstoffs in der That $C_{17}H_{18} = (C_{16}H_{16}):CH_2$ ist, wurde sowohl durch die Analyse als durch die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen. Aus letzterer ergeben sich mit Sicherheit für das Retenketon und das Retenchinon die Molekularformeln

$$(C_{16}H_{16}):CO \text{ und } (C_{16}H_{16})\begin{matrix}\cdot CO\\ \cdot CO\end{matrix}$$

Was die Bildung der durch Essigsäureanhydrid erzeugten Körper betrifft, so folgt schon aus dem Nachweis der Chinonformel $C_{18}H_{16}O_2$ die Unrichtigkeit der von Ekstrand angegebenen Zusammensetzung, welche sich jedenfalls durch unvollständige Verbrennung der analysirten Substanzen erklären wird.

Was endlich das Bromderivat des Chinons betrifft, dem Ekstrand die Formel $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ zuertheilt, so zeigt dasselbe die nämliche, sehr charakteristische Reaktion[1]) gegen alkoholisches Kali wie das Retenchinon selbst; daher ist es entweder ein analog construirtes Substitut desselben, oder aber — wenn es das nicht ist — verdankt es die Fähigkeit zu jener Reaktion einer Beimengung von Chinon. In beiden Fällen ist die Ekstrand'sche Formel $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ unhaltbar. Der Versuch zeigte, dass es die Formel $C_{18}H_{14}Br_2O_2$ besitzt.

1) S. experimenteller Theil.

Mit diesen Argumenten glaube ich alle Hindernisse beseitigt zu haben, welche der Annahme der Molekulargrösse $C_{18}H_{16}O_2$ im Wege standen: ein positiver Beweis für dieselbe liegt in der Dampfdichtebestimmung des Retenfluorens vor.

Wir treten nun der Frage näher, in welche Bestandtheile der zweiwerthige Atomcomplex $(C_{16}H_{16})''$ aufzulösen ist, welcher im Retenchinon mit den zwei Carbonylen verbunden ist. Ich habe diese Frage durch fortgesetzten Abbau des Chinonmoleküls, welcher auf dem Wege successive erfolgender Oxydation erreicht wird, entscheiden können.

Durch Oxydation des Retenchinons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung resultirt eine Säure $C_{17}H_{14}O_4$, welche durch weitere Oxydation in $C_{15}H_8O_5$ übergeht; durch schmelzendes Kali aus dieser eine dritte $C_{15}H_{10}O_6$; durch Natriumamalgam eine vierte $C_{15}H_{10}O_4$, welche mit Kalk destillirt einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ liefert.

In diesen Körpern besitzen wir ausreichendes experimentelles Material, um den atomistischen Bau des Retenmoleküls erkennen zu können.

I. Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure.

$C_{17}H_{14}O_4$.

Der Körper $C_{17}H_{14}O_4$, das erste Oxydationsprodukt des Retenchinons, löst sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak auf und enthält, wie aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht, eine Carboxylgruppe. Seine Formel ist also zu schreiben: $C_{16}H_{13}O_2\}COOH$. Durch Einwirkung salzsauren Hydroxylamins entsteht daraus eine stickstoffhaltige einbasische Säure, von jener dadurch unterschieden, dass die Oximidogruppe $(N-OH)$ an Stelle eines Sauerstoffatoms getreten ist. Aus dieser Reaktion ist auf die An-

wesenheit einer Carbonylgruppe in der Säure $C_{17}H_{14}O_4$ zu schliessen und ihre Formel nimmt die Gestalt an:

$$C_{15}H_{13}O\,CO\}COOH.$$

Da die Chinongruppe $\begin{matrix}-CO\\ \\ -CO\end{matrix}$ unter der Einwirkung oxydirender Agentien leicht in die Carbonylgruppe CO übergeht (wie z. B. bei der Umwandlung des Phenantrenchinons in Diphenylenketon und bei derjenigen des Retenchinons in Retenketon), so ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die CO-Gruppe der Säure $C_{17}H_{14}O_4$ durch Oxydation aus der Chinongruppe des Retenchinons $\begin{matrix}-CO\\ \\ -CO\end{matrix}$ hervorgegangen ist.

Ueber die Natur des Atomkomplexes $C_{15}H_{13}O$ gibt uns das Verhalten der Säure bei der Oxydation Aufschluss.

II. Diphenylenketondicarbonsäure.

$$C_{15}H_8O_5.$$

Alkalisches Permanganat oder besser Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxyidirt die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure zu einer Säure $C_{15}H_8O_5$, deren Formel $C_{13}H_6O\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.$ zu setzen ist, denn das Silbersalz enthält 2 Atome Silber. Die Ersetzbarkeit eines Sauerstoffatoms durch die Oximidogruppe (N — OH) zeigt, dass wir es auch hier mit einer Ketonsäure zu thun haben und die Formel $C_{15}H_8O_5$ löst sich auf in die Zeichen: $C_{12}H_6 \cdot CO\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.$.

Ueber die Natur der mit den zwei Carboxylen verbundenen Gruppe gibt uns die Destillation des Silbersalzes sichere Auskunft; dabei entsteht unter Elimination von Kohlensäure ein Körper $C_{13}H_8O$ von neutralen Eigenschaften, welche sich mit dem Diphenylenketon $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO$ identisch zeigte;

sein Reductionsprodukt hat die Formel $C_{13}H_{10}O$ und erwies sich als Fluorenalkohol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH$.

Die Säure $C_{12}H_6\cdot CO\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = C_{15}H_8O_5$ ist daher die Dicarbonsäure des Diphenylenketons:

$$CO\!<\!\begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

Damit steht im Einklange, dass sie durch schmelzendes Kali ein Molekül Wasser aufnimmt und in eine 3 basische Säure $C_{15}H_{10}O_6$ übergeht, welche durch ihre Fähigkeit mit Kalk erhitzt, sich in Kohlensäure und Diphenyl zu spalten, als Diphenyltricarbonsäure erkannt wurde. Ferner steht mit dieser Auffassung die Thatsache in Einklang, dass Diphenylenketondicarbonsäure durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure $CH_2\!<\!\begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ übergeführt wird, welche durch glühenden Kalk in Kohlensäure und Fluoren $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ zerlegt wurde.

Da sich das Retenchinon $C_{16}H_{16}\begin{matrix} \cdot\cdot CO \\ \cdot \\ -- CO \end{matrix}$ die Zwischenstufe der Säure $C_{17}H_{14}O_4$ passirend, zu Diphenylenketondicarbonsäure $CO\!<\!\begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ oxydiren lässt und die Ketongruppe der letzteren zweifelsohne durch Oxydation des Chinoncomplexes $\begin{pmatrix} CO \\ | \\ CO \end{pmatrix}$ entstanden ist, so ist erwiesen, dass im Retenchinon die Gruppe $\begin{pmatrix} CO-C_6H_3 \\ | \quad\quad | \\ CO-C_6H_3 \end{pmatrix}$ präformirt

ist, mit welches noch 4 Kohlenstoffatome und 10 Wasserstoffatome verbunden sind, da die Formel desselben $C_{18}H_{16}O_2$ ist.

Von diesen 4 Kohlenstoffen sind 2 direkt mit denjenigen des Diphenylrestes $\begin{pmatrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{pmatrix}$ verbunden, wie aus der Bildung einer Dicarbonsäure des Diphenylenketons hervorgeht.

Die 4 Kohlenstoffe können nun entweder als ringförmiger Atomcomplex oder aber in Form von Alkylen mit den Benzolkernen $\begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix}$ verbunden sein.

Gegen die erstere Annahme spricht die Thatsache, dass das Retenchinon zunächst zu einer nur einbasischen Säure oxydirbar ist, welche erst bei fortschreitender Oxydation in die zweibasische Diphenylenketondicarbonsäure übergeht.

Noch mehr aber widerstreitet jener Annahme der Reichthum des Retenchinons zu Wasserstoffatomen, deren hohe Anzahl mit der Hypothese eines mit dem Diphenylenkern $\begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix}$ verbundenen Kohlenstoffringes nur dann vereinbar ist, wenn man die beiden Benzolkerne als hydrirt betrachtet: eine Anschauung, welche durch das Verhalten des Chinons gegen Chromsäure und rauchende Schwefelsäure (wodurch keine Wasserstoffatome eliminirt werden), vor allem auch durch die hohe Temperatur seiner Entstehung ausgeschlossen sind.

Da für den mit dem Diphenylenkern verbundenen Complex der 4 Kohlenstoffatome die Annahme einer ringförmigen Anordnung unwahrscheinlich gemacht ist, so müssen dieselben in Form von Alkylen und zwar — wegen Bildung einer Dicarbonsäure — in Form von 2 Alkylen, nämlich Aethyl-Aethyl oder Methyl-Propyl im Retenchinon angenommen und dieses daher als Homologon des Phenantren-

chinons betrachtet werden; eine Auffassung, welche der auffallenden Analogie der Phenantren- und Retenderivate Rechnung trägt. Es handelt sich noch um die Frage ist die Formel des Retenchinons

$$\begin{matrix} CO - C_6H_3 \\ | \quad\quad | \\ CO - C_6H_3 \end{matrix} \Big\} \cdot C_2H_5 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CO - C_6H_3 \\ | \quad\quad | \\ CO - C_6H_3 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$$

in Worten, diejenige eines Diaethyl- oder eines Methylpropylphenantrenchinons?

Die Bildung der früher erwähnten intermediären Oxydationssäure $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_{13}O \cdot CO\}COOH$ giebt uns darüber Aufschluss.

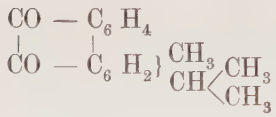
Dieselbe enthält 17 Kohlenstoffatome, d. h. eines weniger als das Retenchinon: da der Verlust dieses Kohlenstoffes dem Uebergang der Chinongruppe $\begin{matrix} -CO \\ \cdot \\ -CO \end{matrix}$ in die Ketongruppe CO zuzuschreiben ist, die beiden Alkylgruppen also nicht berührt, so ist die Kohlenstoffzahl der letzteren bei der Oxydation nicht verändert worden und die Bildung der Säure $C_{17}H_{14}O_4$ daher durch die Umwandlung von Methyl (CH_3) in Carboxyl COOH bedingt. Das Retenchinon ist daher Methylpropylphenantrenchinon $\begin{matrix} CO - C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ CO - C_6H_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ C_5H_7 \end{matrix}$ und der Oxydationsvorgang ist folgendermassen zu formuliren:

$$\begin{matrix} CO - C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ CO - C_6H_2 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} + 4O = CO \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_2 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} COOH \\ C_3H_7 \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

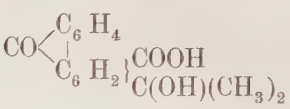
Nun enthält die durch Oxydation entstehende Säure aber nicht 3 Sauerstoffatome, sondern eine mehr, nämlich vier: die Aufnahme desselben kann nur durch den Uebergang der Propylgruppen in die Oxypropylgruppe erklärt werden und

das Alkyl C_3H_7 besitzt sogleich die Konstitution des Isopropyls $-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$, welches gemäss der R. Meyer'schen Regel bei der Oxydation im Oxyisopropyl $C(OH)\langle^{CH_3}_{CH_3}$ übergeht.

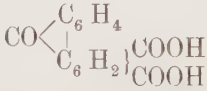
Für das Retenchinon und die durch Oxydation daraus hervorgehenden Säuren ergeben sich also folgende Formeln:



Retenchinon

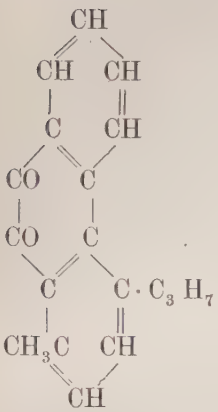


Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure

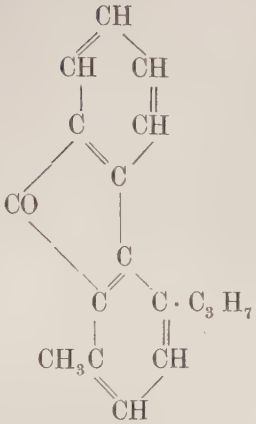


Diphenylenketondicarbonsäure

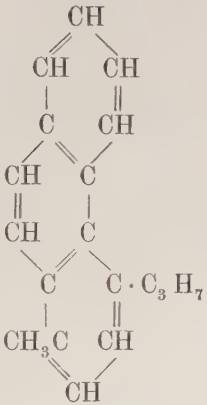
Bezüglich der Stellung der beiden Alkyle lässt sich mit Wahrscheinlichkeit behaupten, dass dieselben nicht an zwei benachbarten Benzol Kohlenstoffen sitzen, da der Diphenylenketondicarbonsäure sowohl die Fähigkeit der Anhydridbildung als diejenige, mit Resorcin erhitzt, ein Fluorescein zu geben, abgeht. Da letztere Fähigkeit aber der durch Kalischmelze aus Diphenylenketondicarbonsäure hervorgehenden Diphenyltricarbonsäure eigen ist, diese also wohl 2 benachbarte Carboxyle enthält und jene nicht, so ist die Annahme berechtigt, dass eines der beiden Alkyle an einem Benzolkohlenstoff sitzt, welcher zu dem mit der Ketongruppe verbundenen in Orthostellung steht; eine Vorstellung, welche in folgenden Schemen Ausdruck findet.



Retenchinon

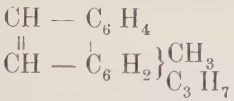


Retenketon

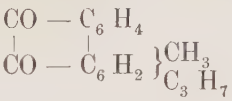


Reten [1])

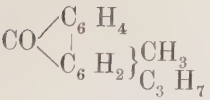
Zum Schluss stelle ich die Formeln der wichtigsten Derivate des Retens zusammen.



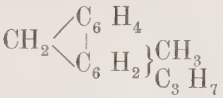
Reten [1])



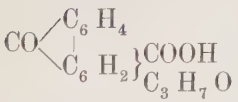
Retenchinon



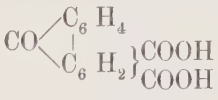
Retenketon



Retenfluoren

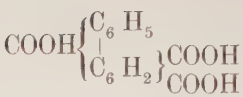


Oxyisopropyldiphenylen-ketoncarbonsäure

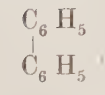


Diphenylenketon-dicarbonsäure

1) Dass die Methyl- und die Isopropylgruppe in einem Benzolkern und zwar in Parastellung sich befinden, ist nicht bewiesen, wegen der Häufigkeit aber dieser Combination bei den in der Natur vorkommenden Produkten wahrscheinlich.



Diphenyltricarbonsäure



Diphenyl

In der bevorstehenden Diskussion der Konstitution des Retens war es nothwendig, einige von Bamberger dargestellte und untersuchte Körper hinzuzufügen, welche daher in dem experimentellen Theil nicht weiter beschrieben werden.

Experimenteller Theil.

Das Reten, welches das Ausgangsmaterial meiner Untersuchung bildete, stammte aus den höchst siedenden Fraktionen eines schwedischen Holztheers, welche beim Erkalten zu einer körnigen Masse, dem sogenannten Theertalg, erstarren. Dasselbe war fettig anzufühlen, roch stark nach Kreosot und war durch braune Oele verunreinigt. Es wurde zwischen mehrfachen Schichten starken Filterpapiers einige Zeit dem Druck einer Schraubenpresse ausgesetzt, wodurch viel dunkles Oel entfernt wurde und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in blendend weissen, perlmutterglänzenden, geruchlosen Tafeln vom Schmelzpunkt 98.5 erhalten. Die früheren Bearbeiter des Gegenstandes, namentlich Ekstrand, haben eine so erschöpfende Charakteristik der Eigenschaften des Retens gegeben, dass weitere Zusätze überflüssig sind.

Das Reten ist, wie bereits Ekstrand und Bamberger schon gezeigt haben, allen Reagentien gegenüber, welche in Anwendung kamen, von ausserordentlicher Beständigkeit. Aus der Kalischmelze geht es unverändert hervor; nur in Spuren wird dabei eine Säure gebildet, die vielleicht mit der in der Einleitung erwähnten Retenglycolsäure identisch ist.

Kaliumpermanganat greift es weder in saurer, noch in neutraler, noch in alkalischer Lösung an, selbst wenn die Temperatur 150° gesteigert wird.[1])

Das Verhalten gegen Salpetersäure, welche braune, harzige Materien erzeugt, hat Ekstrand schon beschrieben; zu seinen Angaben muss nur hinzugefügt werden, dass man bei mehrtägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (V. G. 1,1) eine in heissem Wasser leicht lösliche und beim Erkalten in Flocken ausfallende, weisse Säure erhält, deren Blei- und Silbersalz weisse, voluminöse Niederschläge darstellen, während das Ammoniaksalz in feinen Nadelchen krystallisirt. Die Ausbeute ist aber eine so minimale, dass von gründlicher Untersuchung Abstand genommen wurde.

Kaliumpermanganat und Eisessig verbrennt Reten.

Da das Verhalten des Retens selbst keine Aussicht zur Entscheidung theoretischer Fragen bot, so wurde statt seiner das Retenchinon angewendet.

Retenchinon. $C_{16}H_{16}\begin{matrix}-CO\\|\\-CO\end{matrix}$

Wahlforss[2]) hat dasselbe zuerst durch Oxydation des Retens mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten. Ekstrand[3]) stellte es später mit Eisessig und Chromsäure dar. Letztere Methode verdient unbedingt den Vorzug vor jener, da sie durch grössere Schnelligkeit und bessere Ausbeute ausgezeichnet ist. Die Bildung des Retenchinons ist aber an so zahlreiche und genau zu beobachtende Versuchsbedingungen geknüpft, dass Ekstrands unbestimmte Vorschrift nicht genügt, um unter allen Umständen ein reines Produkt in ausgiebiger Menge zu erhalten. Die

1) Nur Spuren werden verändert.
2) Zeitschrift f. Ch. 1869. 73.
3) Ann. Ch. Ph. 185. 98.

folgende Methode, welche von Dr. Bamberger herrührt, ergab sich als die geeignetste.

Man löst 10 gr Reten in 35 ccm Eisessig und gibt zu der lauwarmen Lösung die erkaltete Lösung von 19 gr. Chromsäure in 110 ccm Eisessig langsam durch den Rückflusskühler hinzu. Die Reaktion vollzieht sich ruhig unter CO_2 Entwicklung, ohne stürmisch zu werden, während bei anders gewählten Temperatur- und Concentrationsverhältnissen die Einwirkung bisweilen so heftig wird, dass die Masse aus dem Kolben geschleudert wird. Nach 1—2 stündigem Kochen ist die Lösung rein grün und die CO_2-Entwicklung zu Ende. Nach dem Erkalten hat sich der grösste Theil des gebildeten Retenchinons, am Boden und Gefässwandungen festhaftend, als ein Haufwerk langer, orangerother, metallisch glänzender Prismen abgeschieden, von welchen die darüber befindliche Lösung leicht abgegossen werden kann; man wäscht ihn mit 80 prozentigem Sprit aus, bis derselbe rein orangegelb abfliesst. Das zurückbleibende Chinon ist, nachdem es auf Porzellan getrocknet ist, analysenrein, vom Schmelzpunkt [1]) 191.5—192° und bedarf nicht der von Ekstrand vorgeschriebenen Extraktion mit Aether und kohlensäurem Natrium; gleichzeitig gebildete Säuren und Harz, welche durch diese Behandlung entfernt werden sollen, befinden sich in der Eisessigmutterlauge. Diese enthält ausserdem noch etwa 5—6 Prozent Chinon, welches durch theilweises Abdestilliren des Lösungsmittels, mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und successive Extraktion mit Soda und Aether isolirt werden kann. Da die Menge des übrigen, sogleich rein zu erhaltenden Chinons etwa 55 Prozent beträgt, so berechnet sich die Gesammtausbeute auf etwa 60 Prozent. Ekstrand erhielt 54. Bei gleichzeitiger

1) Betr. des Schmelzpunktes vgl. p. 25.

Benützung von 6 Kölbchen mit je 10 gr Reten liessen sich leicht pro Tag über 100 gr Chinon darsellen.

Die Formel des Retenchinons ergab sich bei Verbrennung mit gepulvertem Bleichromat zu $C_{18}H_{16}O_2$.

1) 0.1489 gr Substanz gaben 0.4462 CO_2 und 0.0880 H_2O.
2) 0.1488 gr Substanz gaben 0.4456 CO_2 und 0.0848 H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 81.81	81.72 — 81.67
H = 6.06	6.56 — 6.32.

Das Retenchinon ist ausserordentlich schwer verbrennlich; selbst bei Anwendung feingepulverten Bleichromats erhält man nur richtige Zahlen, wenn die Substanzmenge gering ist und die Temperatur sehr hoch gesteigert wird.

Bei Anwendung von Kupferoxyd erhält man zu niedrige Prozentzahlen, wie folgende Analysen beweisen.

Gefunden:

80.91 — 80.85 — 80.84
5.98 — 6.06 — 6.08

Diese Zahlen stimmen scharf zu der früheren Formel $C_{16}H_{14}O_2$, welche 80.7 C und 5.9 H verlangt.

Ekstrand's präcisen Angaben über die Eigenschaften des Retenchinons habe ich wenig hinzuzufügen. Man erhält dasselbe ausser in der Form orangefarbener Prismen auch in atlasglänzenden, rothgelben Blättchen, wenn man die Lösung in heissem Anilin mit dem halben Volumen Alkohol versetzt verkalten lässt.

Aus der Lösung in heissem Eisessig erhält man das Chinon beim Abkühlen in orangegefärbten Nadeln, die bei 191—192° schmelzen. Wird es aber wiederholt aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisirt, so steigt der

Schmelzpunkt bis auf 197.5, um dort constant zu bleiben. Dieser Schmelzpunkt ist fast genau derselbe wie der des Phenantrenchinons, welcher bei 198° liegt, und ist deswegen auffallend, weil die zwei Kohlenwasserstoffe ebenfalls den gleichen Schmelzpunkt besitzen.

Reten 98.5. Phenantren 99°.

Es löst sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Anilin, am leichtesten in Benzol und Chloroform. Beim Eingiessen der alkoholischen oder essigsauren Lösung in Wasser scheidet es sich als ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, während die olivengrüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche beim Stehen bald braun wird, auf Wasserzusatz hellgelbe amorphe Flocken fallen lässt.

Als ebenso empfindliches wie charakteristisches Erkennungsmittel des Retenchinons, womit man selbst Spuren nachweisen kann, dient die Reaktion gegen alkoholisches Kali[1]): Man löst etwas Chinon im Reagenzglas in Alkohol, gibt einen Tropfen Alkalilauge hinzu und erwärmt; augenblicklich erscheint eine dunkelbordeauxrothe Färbung, welche beim Schütteln mit Luft verschwindet; lässt man einige Secunden stehen, oder — besser noch — erwärmt man, so kehrt die frühere Farbe zurück und verschwindet bei abermaligem Schütteln mit Luft, um beim Stehenlassen oder Erwärmen wieder aufzutreten. Je öfter man dies durch abwechselnde Oxydations- und Reduktionsvorgänge bedingte Farbenspiel wiederholt, desto undeutlicher wird es, schliesslich bleibt es gänzlich aus, selbst beim Erwärmen, erscheint aber wieder auf Zusatz neuer Mengen Kalis. Aber auch dies bewirkt, wenn der Versuch häufig wiederholt ist, endlich keine Farbenänderung mehr.

---

1) Berichte XVII. 455.

Dibromretenchinon. $C_{18}H_{14}Br_2O_2$.

Ekstrand hat durch Einwirkung von Brom auf Retenchinon einen Körper erhalten, welcher es einer annähernd stimmenden Analyse zufolge die Formel $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ zuertheilt.

Dieser Körper ist ein Gemisch von dem gleich zu erwähnenden Dibromretenchinon und von Retenchinon selbst; beide sind in ihren Löslichkeitsverhältnissen so ähnlich, dass eine Trennung nicht ausführbar war.

Einen einheitlichen Körper erhält man, wenn man durch Anwendung eines Ueberschusses von Brom und durch fleissiges Umrühren beim Zusatz desselben Sorge trägt, dass sich kein Theil des Chinons der Einwirkung entzieht; unter diesen Umständen bildet sich ein in hellorangerothen Prismen krystallisirendes Produkt, das durch Umkrystallisiren aus Eisessig und durch wiederholtes Fällen der Chloroformlösung mit Alkohol den Schmelzpunkt 250 -252 annimmt. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Chloroform.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel eines Dibromretenchinons.

0.1036 gr Substanz gaben 0.1929 gr CO_2 und 0.0339 OH_2.
0.2406 gr Substanz gaben 0.2154 gr AgBr.

$C_{18}H_{14}Br_2O_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 51.18	50.96
H = 3.31	3.63
Br = 37.91	38.09

Der Körper zeigt dieselbe Farbenreaktion gegen alkoholisches Kali wie Retenchinon. S. p. 26.

Einwirkung von Ammoniak auf das Chinon.

Retenchinonimid. $C_{16}H_{16}\begin{matrix}-C:(NH)\\ |\\ -CO\end{matrix}$

Wie im Phenantrenchinon lässt sich auch im Retenchinon einer der beiden Chinonsauerstoffe durch Imid (NH) ersetzen, nur das Gelingen der Operation in höherem Grade von der Einhaltung bestimmter Vorschriften abhängig ist. Leitet man durch eine heisse, alkoholische Lösung des Chinons Ammoniak, so erhält man fast die Gesammtmenge des Ausgangsprodukts unverändert zurück, verunreinigt durch braungrün fluorescirende harzige Beimengungen, gleichviel ob man im Ammoniakstrom erkalten lässt oder nicht. Auch wenn man im geschlossenen Rohr auf $70-80^0$ erhitzt, wird das Chinonimid nur spurenweise gebildet.

Die Resultate erklären sich aus der leichten Dissociirbarkeit des letzteren in der Wärme; um es rein zu erhalten, lässt man eine alkoholische — oder besser Chloroform-Lösung des Chinons mit alkoholischen Ammoniak 30 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und dann in flachen Schalen an der Luft verdunsten; es scheiden sich lange, goldgelbe, glasglänzende, feine Prismen aus, welche nach zweimaligen Umkrystalliren aus ammoniakhaltigem Alkohol den constanten Schmelzpunkt $109-111^0$ zeigten und bei der Analyse folgende Zahlen geben, die mit der Zusammensetzung eines Retenchinonimids übereinstimmen.

0.1019 gr gaben 5.2 ccm N bei $b = 717$ mm und $t = 8.8^0$.

$C_{18}H_{17}NO$.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 5.32$	5.8

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen.

Verreibt man es mit starken Säuren, so löst es sich langsam zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit auf, welche wahrscheinlich das Salz enthält; auf Zusatz von Wasser scheidet sich Retenchinon aus. Dieselbe Spaltung in Chinon und Ammoniak erleidet es rasch beim Erwärmen mit ververdünnten Säuren und Alkalien oder durch langes Kochen mit Weingeist.

Reduktion des Chinons.

1. Destillation über Zinkstaub.

Ekstrand hat die Versuche von Wahlforss über die Einwirkung glühenden Zinkstaubs auf Retenchinon wiederholt. Wahlforss behauptet, dabei den Stammkohlenwasserstoff des Chinons, das Retisten $C_{16}H_{14}$ erhalten zu haben. Ekstrand dagegen fand, dass sich zwei Körper bilden, deren Mischung der frühere Forscher fälschlich für Retisten genommen habe, nämlich Reten $C_{18}H_{18}$ und ein niedriger schmelzender Kohlenwasserstoff, welchen er geneigt ist, für Dibenzyl zu halten.

Zur Entscheidung dieser Frage wiederholte ich den Versuch.

Ein Gemenge von Retenchinon und seinem 15fachen Gewicht Zinkstaub wurde in einer Verbrennungsröhre nach Vorlegung einer kurzen Schicht reinen Zinkstaubs sehr langsam erhitzt. Operirt man zu schnell, so sammelt sich als Destillat eine dunkelbraune fast schwarze, halb flüssige Materie; bei vorsichtigem Erwärmen dagegen bilden sich gelbliche, fast weisse, grosse Blätter, die fettig anzufühlen und mit wenig Oel behaftet sind, welche letzteres durch poröses Porzellan leicht zu entfernen ist. So gereinigt erhält man eine fast farblose, seidenglänzende, krystallinische Masse, welche trotz seines einheitlichen Aussehens wenigstens drei Kohlenwasserstoffe zu enthalten scheint. Um womöglich

diese Körper zu trennen, wurde 50 gr Chinon in der oben angegebenen Weise mit Zinkstaub destillirt und dabei etwa 10 gr Destillat bekommen, welches nach dem Entfernen von öligen Produkten circa 8 gr Kohlenwasserstoff lieferte. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt langsam von 70 bis 98.5°, bei welcher Temperatur er constant blieb. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Retens übereinstimmen.

0.1189 gr gaben 0.4032 CO_2 und 0.0841 H_2O.

$C_{18}H_{18}$

Berechnet:	Gefunden:
C = 92.3	92.44
H = 7.7	7.85

Auch stimmten die sonstigen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs mit denen des Retens vollständig überein, wie z. B. die Pikrinsäureverbindung, Löslichkeiten, u. s. w.

Bei einer zweiten Operation liess sich ein Kohlenwasserstoff erhalten, der den Schmelzpunkt 102° zeigte, indessen war die Menge, die mir zur Verfügung stand, so gering, dass es unmöglich war, eine Analyse dieses Körpers auszuführen.

Viele indirekte Versuche wurden angestellt, um die anderen Kohlenwasserstoffe zu isoliren, jedoch ohne Erfolg. Beim Behandeln mit Brom, unter denselben Bedingungen, bei welchen Ekstrand sein Tetrabromreten erhielt, würde neben vielen harzigen Produkten ein Körper erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 211° zeigte und folgende Zahlen bei der Analyse lieferte:

0.2585 gr. gaben 0.3588 Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 58.18	59.06[1]).

1) Dieselben Zahlen erhielt Ekstrand bei Analyse von Tetrabromreten.

Es war also Tetrabromreten.

In der Hoffnung ein Nitroderivat zu bekommen, wurde zunächst die Einwirkung von Salpetersäure studirt, indessen konnte ich aus dem schmierigen Reaktionsprodukt durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln keinen festen Körper erhalten.

Bei der Oxydation wurde nur Retenchinon gebildet.

2. Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Da es für die Feststellung der Formel des Retenchinons von Wichtigkeit war, die Reduktion des letzteren zu Reten in möglichst einfacher Weise auszuführen, wurde die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dasselbe studirt. Zu diesem Zweck wurde das Chinon mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor in geschmolzenem Rohr 2 bis 3 Stunden auf 150° erhitzt, wobei alles Chinon zersetzt wurde. Aus dem bräunlich-gefärbten, harzigen Reaktionsprodukt liess sich durch Behandeln mit Alkohol und Thierkohle eine nur ganz minimale Quantität eines festen Körpers abscheiden, welches dem Aussehen nach Reten war. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Versuches unter den verschiedensten Bedingungen stellte es sich bald heraus, dass diese Reduktion nur zwischen ganz engen Temperaturgrenzen und zwar zwischen 130—135° in befriedigender Weise verläuft.

Um die Produkte dieser Reaktion zu isoliren, wird folgendermassen verfahren:

2,5 gr. Chinon, 2 gr. Phosphor und 22 gr. rauchende Jodwasserstoffsäure werden in zugeschmolzenem Rohr etwa 30 Stunden auf 130—133° erhitzt. Nach Beendigung der Einwirkung bekommt man eine harte, krystallinische Masse, welche nach dem Auswaschen mit Wasser von beigemengten Phosphor direkt beim Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser befreit wird. Der so erhaltene, fast farblose, flockige

Niederschlag kann nun durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle in Form von farblosen, seidenglänzenden, bei 98,5° schmelzenden Blättern gewonnen werden, welche alle die Eigenschaften des Retens zeigen. Um sicher zu sein, dass das Reten wirklich vorlag, wurde das Tetrabromderivat und die Pikrinsäureverbindung dargestellt und mit denen des Retens selbst verglichen, wobei die völlige Identität ausser Zweifel gesetzt wurde.

Retenketon. $C_{16}H_{16}:CO$.

Bei der Oxydation von Retistenglykolsäure erhielt Bamberger ein Keton,[1]) welchem er die Formel $C_{15}H_{14}O$ zuschrieb, und als Retistenketon bezeichnet. Meine Versuche haben nun gezeigt, dass die Retistenglykolsäure $C_{16}H_{16}O_3$ in der That nichts anderes als Retenglykolsäure[2]) $C_{18}H_{18}O_3$ ist, indem das aus demselben durch Oxydation erhaltene Keton ohne Zweifel die Formel $C_{17}H_{16}O$ besitzt.

Um diesen Körper darzustellen verfährt man nach Bamberger folgendermassen:

Man trägt retenglykolsaures Kupfer in warme verdünnte Schwefelsäure ($1\,H_2SO_4 : 2{,}5\,H_2O$) ein, und gibt portionenweise gepulvertes Kaliumbichromat hinzu: Die Säure verwandelt sich unter heftiger Kohlensäureentwicklung in gelbe Oeltröpfchen. Sobald auf Zusatz neuer Mengen Bichromat keine Reaktion mehr erfolgt, lässt man erkalten. Das Oel erstarrt zu feinen, glänzenden Nadeln. Man filtrirt, wäscht mit Ammoniak, dann mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes um.

1) Berichte XVII. 454.

2) Neuerdings von Bamberger ausgeführten Analysen haben freilich dieselben Zahlen wie früher und daher auch dieselbe Formel $C_{14}H_{14}\}C(OH)COOH$ ergeben; diese Thatsache erklärt sich daraus, dass dieser äusserst unbeständige Körper nicht in analysenreinem Zustand zu bereiten ist.

Das Retenketon bildet glasglänzende, schwefelgelbe flache Prismen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{16}O$ entspricht. Die Ausbeute ist quantitativ:

0.2172 gaben 0.6866 CO_2 und 0.1365 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 86.44	86.21
H = 6.78	6.98

Ekstrand hat durch Destillation von Retenchinon mit entwässertem Baryumhydrat zwei Körper erhalten, denen er in seiner jüngst erschienenen Publikation die Formel $C_{30}H_{26}O_2$ resp. $C_{21}H_{28}$ gibt.[1]) Zusammensetzung und Eigenschaften des ersteren sind denen des Retenketons so ähnlich, dass ich — um eventuelle Identität festzustellen — Ekstrand's Versuch wiederholte.

Er beschreibt denselben folgendermassen: „Das Gemenge von Dioxyretisten mit seinem 10 fachen Gewicht krystallwasserfreiem Barymhydrats wurde in ein Verbrennungsrohr eingeführt und etwas Baryumhydrat nachgefüllt. Das Rohr wurde langsam von vorn nach hinten erhitzt. Bei beginnender Rothgluth destillirte neben Wasser ein rothes Oel über und zugleich ein weisser Rauch, der mit Wasserstoff gemengt war; er verbrannte nämlich unter Detoniren. Das in der Vorlage angesammelte rothe Oel erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Es wurde mit siedendem Weingeist behandelt, der vorzugsweise die Krystalle mit Zurücklassung des Oels löste etc. . . . . "

Bei Wiederholung des Versuchs zeigte sich, dass die Entstehung der Krystalle einerseits und des Oels andrerseits bei soweit auseinanderliegenden Temperaturen erfolgt, dass sich beide schon während der Operation durch zeitgemässes Wechseln der Vorlage trennen lassen. Wenn man das Ge-

1) Ueber die früher von ihm gegebene Formel s. Ann. Chem. 185.

menge in einer gebogenen Verbrennungsröhre, deren absteigender Schenkel sehr kurz ist, bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur erhitzt, so destillirt ein hellgelbes Oel über, welches man mit Hülfe eines Brenners aus dem absteigenden Theil der Röhre in eine Vorlage treibt, in der es zu glänzenden, völlig ölfreien Nadeln erstarrt. Dieselben werden auf porösem Porzellan getrocknet und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmelzen wie das Retenketon bei 90° und geben dieselben analytischen Zahlen wie dieses.

Die Identität mit dem Retenketon wurde ausserdem durch die Identificirung der Reduktionsprodukte (s. unten) erwiesen. Die letzteren krystallisiren beide in seideglänzenden, weissen Nadeln, zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmelzen gleich (134°).

Sobald bei der möglichst niedrig und konstant gehaltenen Temperatur, bei welcher das Retenketon destillirte, nichts mehr übergeht, wechselt man die Vorlage und erhitzt bis zur Rothgluth: es sammelt sich im absteigenden Schenkel ein gelbes, später dunkelrothes Oel, dessen Leichtflüssigkeit mit zunehmender Temperatur geringer wird. Es wurde wegen Materialmangel nicht untersucht. Ekstrand gibt ihm die Formel $C_{21}H_{24}$.

Das Retenketon kann noch auf anderem Wege aus dem Chinon erhalten werden. Wenn man dasselbe in später zu beschreibender Weise mit alkalischem Permanganat oxydirt, so gehen mit den Wasserdämpfen gelbe, in der Vorlage krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen über, welche in allen Eigenschaften mit dem Retenketon übereinstimmten. Die Ausbeute ist so gering, dass die sichere Identificirung nur bei Verarbeitung von wenigstens 100 gr Chinon möglich war.

Die angegebenen 3 Methoden eignen sich nicht zur Bereitung grösserer Mengen Keton. Im Verhalten des Retenchinons zu glühendem Bleioxyd dagegen habe ich eine Darstellungsweise entdeckt, welche die früheren ebensowohl durch

die Reichhaltigkeit der Ausbeute als durch die Einfachheit der Ausführung übertrifft.

Man verfährt auf folgende Weise: 6—8 gr Retenchinon werden in einer Verbrennungsröhre mit dem 9 fachen Gewicht gelben Bleioxyds gemischt davorgelegt, scharf getrocknet und auf schräg gestellten Verbrennungsofen bei möglichst niedriger Temperatur erhitzt. Im absteigenden Schenkel der knieförmig gebogenen Röhre sammeln sich hellgelbe Oeltropfen, welche zu glänzenden Nadeln erstarren. Sobald sich das Destillat nicht mehr zu vermehren scheint, steigert man die Temperatur; erst jetzt wird gelbweisser Rauch, schwacher Diphenylgeruch und etwas dunkles Oel bemerkbar, während gleichzeitig noch ein wenig Keton übergeht. Mit Hülfe einer Flamme lassen sich die ersten, reineren Portionen in die Vorlage treiben und so von den späteren, weniger reinen trennen. Das Keton braucht nur auf Porzellan gestrichen und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden, um ganz rein zu sein. Auf diese Weise erhält man 13% Ausbeute des angewandten Chinons.

0.1963 gr Substanz gaben 0.6196 CO_2

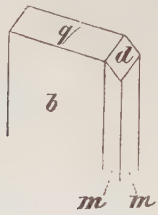
$C_{17}H_{16}O$

Berechnet:	Gefunden:
C = 86.44	86.08

Nachdem der Identitätsbeweis von Ekstrands Körper $C_{30}H_{26}O_2$ und dem Retenketon $C_{17}H_{16}O$ erbracht ist, brauche ich zur Charakterisirung desselben nur auf die Angaben des schwedischen Forschers zu verweisen. Wie er erhielt auch ich in der Regel flache, schwefelgelbe, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 90°, bei freiwilliger Verdunstung verdünnter Lösung aber anscheinend rectanguläre Tafeln, welche Herr Dr. Öbbecke auf meine Bitte im mineralogischen Institut der Münchener Universität untersuchte. Er schreibt:

Krystallsystem rhombisch.

Dünn tafelförmige Krystalle.



b = 010 ($\infty P\breve{\infty}$) vorherrschend und meist sehr gross, gute Bilder.

m = 110 (∞P) nur sehr schmal, weniger gute Bilder.

q = $0\bar{1}1$ $P\breve{\infty}$) auch nur schmal; Bilder mässig.

d = 102 ($^1/_2 P\breve{\infty}$) sehr klein und häufig nur an den abwechselnden Ecken ausgebildet; diese Fläche erlaubte nur Schimmermessungen.

	Beobachtet:	Berechnet:
$01\bar{0} : 01\bar{0}$	$= {}^{\times}69^0.58'$ Mittel	$69^0.48'$ Mittel
$01\bar{0} : 01\bar{1}$	$= {}^{\times}58^0.19'$ „	
$102 : \bar{1}10$	$= 53^0.41'$ approx.	$52^0.38'$.

a : b : c = 0.3646 : 1 : 0.6172.

Pleochroismus:

In der Richtung von

c) gelbgrün,

b) goldgelb,

a) gelbgrün (nur wenig intensiver als in der Richtung c).

Retenketon löst sich leicht in Ligroin, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig und ist mit Alkohol- und Wasserdämpfen flüchtig. Von saurem, schwefligsaurem Natrium wird es nicht aufgenommen, wie schon Ekstrand fand. Merkwürdiger Weise gelang es nicht — weder mit freiem, noch

mit salzsaurem Hydroxylamin — den Ketonsauerstoff durch die Oximidogruppe zu ersetzen. Die Temperatur wurde — bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin — bis 210° gesteigert. Andererseits besitzt das Keton die Fähigkeit sich mit Phenylhydrazin zu verbinden. Löst man es in Alkohol, setzt die berechnete Menge salzsaures Phenylhydrazin und essigsaures Natrium in möglichst wenig Wasser gelöst hinzu, und lässt das Ganze 24 Stunden in der Wärme stehen, so scheidet sich ein scharlachrothes schweres Oel, welches trotz zahlreicher Versuche nicht in analysirbare Form zu bringen ist. Auch beim Wiederholen dieser Versuche unter den verschiedensten Bedingungen konnte kein greifbares Produkt bekommen werden.

Neben Kalk destillirt Retenketon unzersetzt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder beim Schmelzen mit Kali habe ich die Entstehung von Säuren beobachtet, jedoch dieselben wegen Mangel von Material nicht weiter untersuchen können.

Wir haben im Vorgehenden im Ganzen 4 Bildungsweisen des Ketons festgestellt, nämlich:

1) Oxydation der Retenglykolsäure in saurer Lösung.
2) Oxydation des Retenchinons mit alkalischem Permanganat.
3) Erhitzen von Retenchinon mit $Ba(OH)_2$.
4) Erhitzen von Retenchinon mit Bleioxyd.

Alle diese Bildungsweisen sind — mutatis mutandis — auch für das Diphenylenketon beobachtet worden, so dass hier auch in genetischer Beziehung die frappante Analogie der Phenantren- und Retenderivate zu Tage tritt.

Retenfluorenalkohol. $(C_{16}H_{16}) > CH \cdot OH$.

Die alkoholische Lösung des Retenchinons wurde mit Zinkstaub und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis sie farblos war und dann ins Wasser gegossen; es schied sich eine milchige Trübung aus, welche sich nach kurzem Stehen in glänzende, weisse Blättchen von unscharfem Schmelzpunkt 63—110° verwandelte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt man etwas beigemengtes Oel (vielleicht Pinakon) und der Schmelzpunkt steigt auf 133 bis 134°; bei dieser Temperatur ist er konstant. Die Verbindung krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung ihrer alkoholischen Lösung in langen seideglänzenden, breiten, weissen Nadeln. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{18}O$.

0.1049 gr Substanz gaben 0.3296 CO_2 und 0.0732 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 85.71	85.69
H = 7.56	7.95

Ekstrand hat durch Reduktion mit Natriumamalgam aus seinem Körper $C_{30}H_{26}O_2$, dessen Identität mit Retenketon früher nachgewiesen wurde, eine weisse Substanz $C_{30}H_{32}O_2$ erhalten, welche — wie eine vergleichende Untersuchung ergab — identisch mit dem Retenfluorenalkohol ist und daher die Formel $C_{17}H_{18}O$ zu erhalten hat. Die Ekstrand'sche Methode der Reduktion mit Natriumamalgam ist, obwohl sie längere Zeit erfordert, der anderen, bei welcher Zink und Salzsäure benützt wird, vorzuziehen, weil dabei keine öligen Nebenprodukte entstehen und daher schneller ein richtig schmelzendes Produkt erhalten wird.

Retenfluorenalkohol ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, spurenweise in Wasser. Kaliumbichromat und Eisessig, dessgleichen kochende Kalilauge oxydiren ihn zum Keton zurück.

Acetylretenfluorenalkohol. $(C_{16}H_{16}):CH\cdot O\cdot C_2H_3O$

Dieses Acetat wurde durch halbstündiges Kochen von Retenfluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid und etwas trockenes Natriumacetat dargestellt. Das Produkt wurde mit Wasser versetzt und so lange stehen gelassen, bis alles überschüssiges Essigsäureanhydrid zersetzt war,

0,1264 gr Substanz gaben 0,3772 CO_2 und 0,0841 OH_2

$C_{19}H_{20}O_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81.42	81.31
H = 7.14	7.39

Acetylretenfluorenalkohol aus Alkohol krystallisirt bildet feine Nadeln, welche bei 70—71° schmelzen. Dieser Körper ist bereits von Ekstrand[1]) dargestellt und mit der komplizirten Formel $[C_{30}H_{28}(O\cdot C_2H_3O)_2 — C_{30}H_{28}(OH\cdot O\cdot C_2H_3O)]$ belegt worden.

Retenfluoren. $(C_{16}H_{16}>CH_2$

Ekstrand behauptet, durch Destillation von Retenketon mit Zinkstaub bei 96° schmelzendes Reten erhalten zu haben. Die Analyse ergab ihm 92,2 Prozent Kohlenstoff und 8,6 Prozent Wasserstoff, während sich für Reten 92,3 C und 7,7 H berechnen. Da die Bildung von Reten aus Retenketon mit der früher abgeleiteten Molekularformel des letzteren $C_{17}H_{16}O$ nicht vereinbar ist, wurde Ekstrands Versuch wiederholt und dabei konstatirt, dass er einen neuen Kohlenwasserstoff, das Retenfluoren $C_{17}H_{18}$, irrthümlich für Reten gehalten hat.

Das Keton wurde mit seinem 20 fachen Gewicht Zinkstaub gemischt und in einer knieförmig gebogenen Röhre, nachdem eine kurze Schichte reinen Zinkstaubs vorgelegt

1) Berichte XVII. 694.

war, auf dem Verbrennungsofen erhitzt; trotz aller Vorsicht geht etwas unverändertes Keton über. Bei hoher Temperatur entweicht wenig Oel und viel weisse Dämpfe in die Vorlage, in welcher sie zu zweigartigen Gebilden erstarren. Man streicht, um das Oel zu entfernen, auf unglacirtes Porzellan und krystallisirt wiederholt aus siedendem Alkohol um. Auf diese Weise erhält man perlmutterglänzende, silberweisse Blättchen vom Aussehen des Retens, welche bei $96{,}5-97^0$ schmelzen. Sie lösen sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht auch in Aether; aus Eisessig scheiden sie sich in kugelartig zusammengeballten Blättchen aus. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{18}$ und nicht $C_{18}H_{18}$:

0.1444 gr gaben 0.4856 CO_2 und 0.1053 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
Reten	Retenfluoren	Hooker	Ekstrand
C = 92.3	91.89	91.71	92.2
H = 7.7	8.11	8.10	8.6

Um die Richtigkeit der Formel über jeden Zweifel zu erheben, wurde das Volumgewicht des Dampfes bei der Siedetemperatur des Schwefels nach V. Meyers Luftverdrängungsverfahren bestimmt.

0.0729 gr verdrängten 8.2 ccm Luft bei $t = 13^0$, $b = 715$ mm

$C_{17}H_{18}$.

Berechnet:	Gefunden:
Dichte = 7.65	7.78

Während Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse und Zusammensetzung sehr an das Reten erinnern (so dass eine Verwechslung wohl erklärbar ist), tritt der Unterschied sofort bei der Oxydation hervor: Reten wird durch Chromsäure und Eisessig zu Retenchinon, Retenfluoren

dagegen wird dadurch fast vollständig verbrannt; auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugt aus letzterem kein Chinon, sondern nur in sehr geringen Mengen einen hellgelben Körper, welcher nicht untersucht wurde. Das beste Unterscheidungsmittel zwischen Reten und Retenfluoren besitzt man in der Salpetersäure (s. unten).

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung von Retenfloren mit alkoholischer Pikrinsäure, so ist zunächst bei verdünnten Lösungen keine Farbenänderung bemerkbar und beim Erkalten krystallisirt der ursprüngliche Körper unverändert aus; beim Verdünsten dagegen tritt Uebergang von Gelb in Orange ein und beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt die Pikrinsäureverbindung in orangerothen glänzenden Nadeln, welche so leicht — partiell wenigstens — in ihre Generatoren zerfallen, dass sie nicht in analysirbarem Zustand zu erhalten waren.

Retenfluoren bildet sich aus Retenketon auch auf nassem Wege, z. B. mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und diese Methode der Einfachheit der Operation wegen ziehe ich vor. Man erhitzt 2 gr Keton mit 18 gr rauchender Jodwasserstoffsäure und 2 gr amorphem Phosphor 3 Stunden auf 150°, versetzt den Röhreninhalt mit Wasser, filtrirt, lösst in Alkohol und krystallisirt die durch Wasser daraus abgeschiedene zuerst milchige, beim Schütteln sofort krystallinisch werdende Fällung einmal um. Die so erhaltenen perlmutterglänzenden Tafeln sind analysenrein, schmelzen bei 96,5—97° und zeigten sich identisch mit den durch Zinkstaub erhaltenen.

Die Analyse ergab:

0.1197 gr gaben 0.4015 CO_2 und 0.0884 H_2O

$C_{17}H_{18}$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 91.89	91.47
H = 8.11	8.20

Dinitroretenfluoren. $C_{16}H_{14}(NO_2)_2{>}CH_2$.

Reten färbt sich mit Salpetersäure (V. G. 1.43) übergossen braun und geht beim Erwärmen in Lösung, um sich beim Erkalten als rothbraunes Harz wieder auszuscheiden. Ein Nitroderivat darzustellen, gelang mir ebensowenig, wie früheren Forschern.

Retenfluoren dagegen verhält sich anders zu Salpetersäure: in der Kälte wird es violett gefärbt, beim Erwärmen schlägt die Farbe in Braun um und die Substanz löst sich nach vorangegangenem Schmelzen langsam auf. Beim Erkalten fallen gelbweisse, mikrokrystallinische Nädelchen aus, welche Stickstoff enthalten.

Zur Darstellung löst man Retenfluoren in wenig heissem Eisessig und fügt ein wenig Salpetersäure (V. G. 1.43) hinzu; es fällt ein hellgelber Niederschlag, bestehend aus Dinitrofluorene und etwas Retenfluoren. Man kocht einige Minuten, füllt, nachdem Alles in Lösung gegangen, mit Wasser und krystallisirt aus Eisessig um: das Nitroprodukt scheidet sich dabei in Form strohgelber, wolliger, verfilzter Nadeln aus. Die Krystalle bereits unter 200° schwarz werden und bei höherer Temperatur unscharf schmelzen.

Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{16}N_2O_4$.

0.1017 gr gaben 8.8 ccm N. bei $t = 9°$ und $b = 718$ mm

Berechnet:	Gefunden:
N = 9.00	9.82

Obwohl diese Zahlen mit den Berechneten nicht sehr genau übereinstimmen, ist es wahrscheinlich, dass Dinitrofluoren wirklich vorlag, indessen war die Menge Substanz, die mir zur Verfügung stand, so gering, dass von einer Wiederholung des Versuches abgesehen werden musste.

Verhalten des Retenchinons gegen Oxydationsmittel.

In der Retenlitteratur finden sich keine Oxydationsprodukte des Retenchinons[1]) beschrieben, obwohl man von ihnen in erster Linie Aufschluss über die Molekularkonstitution des Kohlenwasserstoffs erwarten durfte. Ich glaube den Grund dafür in dem Umstande suchen zu lassen, dass die Entstehung der unten zu beschreibenden Säure nicht allein an die subtilste Beobachtung bestimmter Zeit-, Temperatur-, Mengen- und Concentrationsverhältnisse der oxydirenden Agentien geknüpft ist, sondern vor Allem auch von der physikalischen Form des Retenchinons abhängt. Verwendet man dasselbe in krystallisirtem Zustand, so erhält man wenig oder keine Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, bringt man es durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser in eine leichter angreifbare, aber doch noch krystallinische Form, so steigert sich allerdings die Ausbeute, ist aber noch immer nicht gross genug, um eine gründliche Untersuchung möglich zu machen; selbst bei Verwendung amorphen Chinons sind die gebildeten Quantitäten noch unzureichend, wenn es nicht in der Form eines frischen, noch feuchten Breis zur Oxydation gelangt.

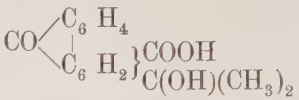
Auch die Concentration der Natronlauge (man oxydirt mit Permanganat in stark alkalische Lösung) ist von grossem Einfluss.

Endlich ist die Menge des Permanganats und die Zeitdauer der Einwirkung von Wichtigkeit; werden beide nicht richtig gewählt, so erhält man unter Umständen gar keine Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, sondern statt ihrer nur Diphenylenketondicarbonsäure und Oxalsäure.

---

1) Auf nassem Wege dargestellt; der Ekstrand'sche Körper $C_{30}H_{26}O_2$, von welchem gezeigt wurde, dass er Retenketon ist, ist ein Oxydationsprodukt.

Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure.



Nach einer langen Reihe verschiedenartiger Versuche erwies sich folgende Methode als die rationellste: Man löst 10 gr Chinon in etwa 35 ccm concentrirter Schwefelsäure, was einige Minuten erfordert, und giesst die dunkelolivengrüne Lösung (bei längerem Stehen wird sie braun und das dann ausgefällte Chinon unrein) unter beständigem Umrühren in das 8—10fache Volumen kalten Wassers; das Chinon scheidet sich in hellgelben, amorphen Flocken ab, welche sich im Lauf einiger Stunden zu Boden setzen. Man filtrirt an der Saugpumpe, wäscht mit Wasser, darauf mit Soda aus und gibt den feuchten Chinonbrei sammt Filter in einen geräumigen Rundkolben, in welchem sich ausserdem 400 ccm 25 prozentiger Kalilauge (0.16 prozentiger Natronlauge) und 26 gr Kaliumpermanganat befinden. Man markirt das Niveau der Flüssigkeit durch einen Papierstreifen und kocht, indem man gleichzeitig einen derartig regulirten Dampfstrom durch die Flüssigkeit treibt, dass das Volumen sich wenig oder gar nicht ändert.

Der Dampfstrom hat nicht nur den Zweck, den bei der Oxydation sich bildenden flüchtigen Körper zu entfernen, welcher in gelbe, in der Kälte leicht erstarrende Oeltröpfchen übergeht und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unschwer mit dem früher beschriebenen Retenketon $C_{17}H_{16}O$ identifizirt werden kann, sondern er dient auch dazu, das sonst sehr heftige Stossen des Kolbeninhalts zu mildern oder zu verhindern. Nach einstündigem Kochen unterbricht man die Operation; sollte die Lösung dann noch grün sein, so entfärbt man sie mit einigen Tropfen Alkohol. Nachdem

sich der Braunstein gesetzt hat, giesst man die goldgelbe, zuweilen auch braunrothe Flüssigkeit ab, in welcher nach dem Erkalten regelmässig sternförmig gruppirte Nadeln von oxalsaurem Natrium zu bemerken sind, deren Bildung vergeblich zu verhindern versucht wurde. Nach Abstumpfung des grössten Theils der Kalilauge mittels Salzsäure, dunstet man etwas ein und giesst die Lösung von den beim Erkalten anschiessenden Chlorkaliumkrystallen ab; auf Zusatz von Mineralsäuren scheiden sich nun hellgelbe, voluminöse Flocken ab, welche noch durch sehr geringe Mengen harziger Beimengungen verunreinigt sind. Man löst sie in wenig Alkalilauge und gibt zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit so lange Permanganatkrystalle in kleinen Portionen hinzu, bis eine Probe auf Säurezusatz einen hell eigelben, absolut harzfreien Niederschlag fallen lässt. Ein Ueberschuss von übermangansaurem Kali ist zu vermeiden, da derselbe zu Oxalsäure oxydirt. Die durch Salzsäure ausgeschiedene Säure wird, nachdem sie zur Entfernung einer beigemengten öligen Säure mit heissem Wasser gewaschen ist, in siedendem Barytwasser gelöst, überschüssiges Baryt durch Kohlensäure entfernt, noch einige Zeit mit Thierkohle gekocht und die vom Baryumcarbonat filtrirte Lösung auf dem Wasserbad eingedünstet. Beim Erkalten krystallisiren prächtig seideglänzende, concentrisch angeordnete, lange Nadeln von oxyisopropyldiphenylenketonsaurem Baryum aus, welcher mittels Salzsäure die Säure selbst in Form hellgelber Flocken erhalten wird. Man krystallisirt aus Alkohol um (wobei längeres Erwärmen zu vermeiden ist) und erhält so goldgelbe glänzende Blättchen, welche unter vorhergehender Rothfärbung gegen 190° schmelzen.

In der Mutterlauge des Barymsalzes findet sich noch diphenylenketondicarbonsaures Baryum, dessen Anwesenheit die Krystallisation des gleichzeitig anwesenden oxyisopropyl-

diphenylenketoncarbonsauren Baryums verhindert;[1]) das Gemisch beider scheidet sich bei weiterem Eindunsten in gelatinösen Flocken ab.

Trocknet man das Retenchinon, bevor man es zur Oxydation verwendet, so verringert sich die Ausbeute an Säuren und mit den gelben Ketontröpfchen geht gleichzeitig eine weise, aus Alkohol in perlmutterglänzenden, unregelmässig begrenzten, flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 93° krystallisirende Substanz über, welche durch fraktionirte Krystallisation leicht von dem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslichen Retenketon getrennt werden kann. Sie wurde nicht untersucht.

Bei der Oxydation von Retenchinon mit alkalischem Permanganat entstehen also folgende Körper:

1) Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure,
2) Diphenylenketondicarbonsäure (s. später),
3) Retenketon $C_{17} H_{16} O$,
4) silberweisse Tafeln vom Schmelzpunkt 93° (nur unter besonderen Bedingungen),
5) eine ölige, in heissem Wasser leicht lösliche Säure.

Die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure ist eine starke Säure, welche die Carbonate der alkalischen Erden unter Aufbrausen zersetzt. Sie ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten flockig ausscheidet. Die wässrige Lösung ist goldgelb gefärbt.

1) Bei der Oxydation des Retenchinons mit Permanganat bilden sich stets beide Säuren übereinander, welche man durch fractionirte Krystallisation der Baryumsalze trennt; je mehr Permanganat, um so mehr Diphenylenketoncarbonsäure scheint zu entstehen. Vgl. p. 48. Man kann die Säuren auch durch Auskochen mit Alkohol trennen, wobei die schwer lösliche Dicarbonsäure ziemlich rein zurückbleibt.

Aether nimmt die Säure schwierig, leichter Alkohol, am leichtesten Eisessig auf; aus Aether werden mikroskopisch kleine, concentrisch angeordnete Nädelchen erhalten, aus Essigsäure bei langsamer Abkühlung strohgelbe, stark glänzende, wawellitartig gruppirte Nadeln, welche gegen 190° schmelzen.

Die Säure ist sehr schwer verbrennlich; zur Analyse muss sie mit gepulvertem Bleichromat gemengt und im Sauerstoffstrom auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden. Bei Anwendung von Kupferoxyd beobachtet man ein Deficit von 1.5 — 2 Procent.

Es ergab sich die Formel $C_{17}H_{14}O_4$

0.1902 gr Substanz gaben 0.5024 CO_2 und 0.0903 H_2O
0.1525 gr „ „ 0.4064 CO_2 „ 0.0689 H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 72.34	72.04 — 72.67
H = 4.96	5.27 — 5.01

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbersalpeter zur Lösung von oxyisopropyldiphenylenketonsaurem Ammonium als voluminöser gelber flockiger Niederschlag ab.

0.1252 gr Substanz gaben 0.0349 gr Ag

$C_{17}H_{13}AgO_4$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 27.76	27.87

Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in goldgelben seideglänzenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln, welche bei langsamer Ausscheidung Centimeterlänge erreichen.

$C_{17}H_{13}baO_4 + H_2O$

0.4174 gr Substanz gaben 0.0224 gr H_2O
0.1084 gr Substanz gaben 0.0350 $BaSO_4$ = 0.0206 Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 4.9	5.36
Ba = 18.64	18.98

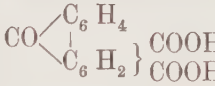
Salz (wasserfrei, auf 160° erhitzt)

0.1626 gr gaben 0.0540 $BaSO_4$ = 0.0317 Ba

$C_{17}H_{13}baO_4$

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 19.59	19.52

Diphenylenketondicarbonsäure.



Man oxydirt Retenchinon in der auf Seite 44 angegebenen Weise, nur dass man statt 25 gr Permanganat 40 gr anwendet. Auf diese Weise entsteht ein Gemenge von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure und Diphenylenketondicarbonsäure, welches 30—35% des angewandten Chinons beträgt. Zur Umwandlung in reine Diphenylenketondicarbonsäure wird das direkt aus dem Braunsteinfiltrat ausgefüllte Säuregemisch mit verdünnter Schwefelsäure (3 H_2O, 1 H_2SO_4) und der 5—6 fachen Menge Kaliumbichromat sehr allmählich zum Sieden erhitzt; bei unvorsichtigem Erwärmen wird die unter Kohlensäureentwicklung vor sich gehende Reaktion leicht so stürmisch, dass die Masse aus dem Kolben geschleudert wird. Nach 6—7 stündigem Kochen, wobei alle harzigen Verunreinigungen zerstört werden, ist die Gasentwicklung beendet und die eigelbe Säure in ein schweres, schwefelgelbes Pulver verwandelt. Nachdem man filtrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen hat, krystallisirt man aus grossen Mengen kochenden Eisessigs mehrere Male um. Beim Erkalten scheidet sich fast die Gesammtmenge der ge-

lösten Substanz als schweres, schwefelgelbes Pulver ab, welches sich bei mikroskopischer Betrachtung in ein Aggregat feiner glänzender Nädelchen auflöst. Die Analyse führte zur Formel $C_{15} H_8 O_5$. Dieselbe wurde wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz mit gepulvertem Bleichromat und unter Anwendung sehr hoher Temperatur ausgeführt.

0.2550 gr gaben 0.6264 CO_2 und 0.0802 H_2O
0.2090 gr gaben 0.5140 CO_2 und 0.0645 H_2O

$C_{15} H_8 O_5$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67.16	67.00 — 67.07
H = 2.98	3.49 — 3.42

Die Diphenylenketondicarbonsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche aus den Lösungen ihrer Salze in gelben, gelatinösen Flocken gefüllt wird, welche — nicht unähnlich dem Thonerdehydrat — beim Trocknen stark zusammenschwinden. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, noch schwerer in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leichter in Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol. Sie verändert sich nicht, selbst wenn man sie auf 270° erhitzt; bei höherer Temperatur sublimiren prächtig glänzende, gelbe Blättchen, welche sich in Alkalien lösen und alle Eigenschaften der später zu beschreibenden Diphenylenketonmonocarbonsäure besitzen.

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung des Ammonsalzes ab als schwefelgelber, lichtunempfindlicher Niederschlag, der in Wasssr wahrnehmbar löslich ist und in Folge seiner feinen Vertheilung die Filterporen leicht verstopft.

Die Verbrennung, welche nicht viel leichter als die der freien Säure erfolgt, ergab die Formel $C_{15} H_6 Ag_2 O_5$.

0.2433 gr gaben 0.3344 CO_2 und 0.0381 H_2O
0.3042 gr gaben 0.4146 CO_2 und 0.0427 H_2O, 0.1320 Ag.
0.2515 gr gaben 0.1059 Ag.

Berechnet:	Gefunden:
C = 37.34	37.48 — 37.17
H = 1.24	1.56 — 1.56
Ag = 44.81	43.39 — 43.69

Merkwürdigerweise fiel die Ag-Bestimmung zu niedrig, was sich vielleicht daher erklärt, dass das Salz die Filterporen verstopft, schwierig auszuwaschen ist und sich nicht leicht vom Papier trennen lässt.

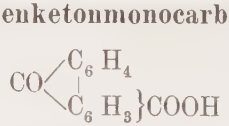
Chlorbaryum erzeugt in concentrirten Lösungen von diphenylenketondicarbonsaurem Ammoniak einen schweren gelben Niederschlag, welcher von siedendem Wasser aufgenommen wird und bei längerem Kochen einen dunkel gefärbten, wahrscheinlich aus basischem Salz bestehenden Absatz liefert, der sich sehr schwer in Wasser löst.

Der Aethylaether der Diphenylenketondicarbonsäure krystallisirt in goldgelben, flachen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 114.5° und besitzt die Formel $C_{19}H_{16}O_5$.

0.1652 gr gaben 0.4249 CO_2 und 0.0740 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70.37	70.14
H = 4.93	4.97

Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber. Diphenylenketonmonocarbonsäure.



Man erhitzt das Salz sehr langsam, indem man die Temperatur möglichst niedrig hält, auf schräggestelltem

Verbrennungsofen unter gleichzeitigem Durchleiten eines Kohlensäurestroms. In der Vorlage sammelt sich ein zu glänzenden gelben Nadeln erstarrendes Oel. Man streicht dasselbe auf poröses Porzellan, zieht es mit Ammoniak aus, welches die Diphenylenketonmonocarbonsäure aufnimmt; der zurückbleibende, von Bamberger untersuchte Körper ist Diphenylenketon. Auf Säurezusatz zu der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die Diphenylketonmonocarbonsäure in voluminösen gelben Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie sich sehr schwierig und langsam löst, wird sie in feine glänzende hellgelbe Nadeln verwandelt, welche bei 275° noch nicht schmelzen und bei höherer Temperatur in Form wolliger Nadeln fast ohne Zersetzung sublimiren.

Die Analyse führte zur Formel einer Monocarbonsäure des Diphenylenketons.

0,1261 gr gaben 0.3465 CO_2 und 0.0485 H_2O

$C_{14} H_8 O_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 75.00	74.94
H = 3.57	4.27[1])

Als Ketonsäure besitzt die Säure $C_{14} H_8 O_3$ die Eigenschaft, beim Erwärmen ihres Ammonsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin die entsprechende Ketonsäure in hellgelben Flocken auszuscheiden.

Die Säure bildet sich in sehr geringer Menge: vorwiegend entsteht Diphenylenketon. Reichlicher bildet sie sich, wenn man die unrein, direkt durch Oxydation von Retenchinon mit Permanganat erhaltene, viele Dicarbonsäure ent-

1) Leider reichte die Substanz zu einer Wiederholung der Analyse nicht aus.

haltende Säure in das Silbersalz überführt und dieses trocken destillirt.

Die Diphenylenketonmonocarbonsäure ist isomer mit derjenigen, welche Fittig und Gebhard[1]) durch Oxydation von Fluoranthen erhalten haben.

Das Silbersalz bildet voluminöse gelbe Flocken und entspricht der Formel $C_{14} H_7 Ag O_3$.

0,1405 gr gaben 0,0453 gr. Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 32.62	32.24

Eine Säure von genau denselben Eigenschaften wie die der Diphenylenketonmonocarbonsäure und daher wahrscheinlich identisch mit dieser sublimirt in glänzenden schwefelgelben Blättchen, wenn man die freie Diphenylenketondicarbonsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Die Menge des Sublimats gestattete leider nicht, die Identität mit Diphenylenketonmonocarbonsäure auch analytisch festzustellen.

1) Ann. Chem. Pharm. 193. 149.